

0716211-1

На правах рукописи

**КУЗНЕЦОВА ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА**

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ ЛИГАНДНОГО  
ОКРУЖЕНИЯ НА ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

05.17.04 – технология продуктов тяжелого  
(или основного) органического синтеза

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Казань - 2000

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете

Научный руководитель - доктор химических наук,  
профессор Я. Д. Самуилов

Официальные оппоненты – доктор химических наук,  
Р. А. Галимов

кандидат технических наук,  
Э. М. Мамедов

Ведущая организация – РХТУ им. Д.И. Менделеева  
(г. Москва)

Защита состоится 18 июня 2000 г. в 9 часов  
на заседании диссертационного совета Д 063.37.01. в  
Казанском государственном технологическом университете  
по адресу: 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ

Автореферат разослан 24 мая 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент Ос Н. А. Охотина

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947873

**Актуальность работы-** Реакции окисления углеводов лежат в основе многих процессов промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Принципиальными преимуществами таких процессов являются экзотермичность основных реакций, высокая селективность стадий получения товарных продуктов, легкость их выделения из реакционной массы. К недостаткам следует отнести низкую удельную производительность реактора стадии окисления и невысокую селективность образования первичных продуктов окисления гидропероксидов. Тем временем гидропероксиды являются важными промежуточными продуктами в процессах получения важных соединений, например, ацетона и фенола, стирола и оксида пропилена и т.д. Попытки интенсифицировать процессы получения гидропероксидов повышением температуры или заменой катализатора не дали существенных результатов, что обусловило возникновение проблем, связанных с необходимостью дальнейшей переработки низкоконцентрированных растворов гидропероксидов, сопровождающихся большими затратами энергии на выделение конечных продуктов. Одним из возможных путей решения этой задачи является поиск и исследование как активных так и высокоселективных катализаторов, позволяющих получать либо два целевых продукта: гидропероксида и спирта, либо, за счет снижения вторичных реакций гидропероксидов, повысить селективность их образования, и в конечном итоге, в обоих случаях, добиться повышения эффективности процесса при снижении энергозатрат. В настоящей работе делается попытка углубления наших знаний по влиянию металлов переменной валентности на процесс окисления углеводов.

Поскольку наиболее изученным и внедренным в промышленность является процесс совместного получения стирола и оксида пропилена, то подбор катализаторов "глубокого" окисления осуществляли на примере процесса окисления этилбензола до гидропероксида этилбензола (ГПЭБ).

**Цель работы** – поиск катализаторов, позволяющих окислить углеводороды до высоких степеней конверсии с целевым получением двух продуктов – гидропероксида и спирта, для повышения эффективности стадии окисления этилбензола (ЭБ), в процессе совместного получения стирола и оксида пропилена.

**Научная новизна** - Впервые были исследованы качественные и количественные показатели процесса окисления ЭБ и распада ГПЭБ в присутствии фторсодержащих кобальтовых катализаторов. Показано, что высокоселективное действие их наблюдается только при концентрации  $<10^{-4}$  моль/л. Проведено сравнение кинетических закономерностей распада гидропероксида этилбензола в техническом оксидате и модельном растворе гидропероксида. Показана возможность образования, при определенных условиях, в реакционных смесях катализаторов молекулярной активации кислорода, способных обеспечить высокую степень окисления ЭБ до ГПЭБ.

**Практическая ценность** – Обобщен опыт промышленного окисления этилбензола в гидропероксид этилбензола и установлены причины низкой селективности образования целевого продукта. Выданы в производство практические рекомендации по повышению эффективности стадии окисления этилбензола в гидропероксид этилбензола процесса совместного получения оксида пропилена и стирола, заключающиеся в использовании нового катализатора – трифторацетата кобальта (III). Выдан лабораторный регламент на окисление этилбензола в присутствии ряда фторсодержащих катализаторов.

**Апробация и публикации** - Результаты работы докладывались на первой и третьей республиканской конференциях по интенсификации нефтехимических процессов (г. Нижнекамск 1990, 1994, 1996 г.), на отчетно-технических конференциях КГТУ за 1992 - 1994 г. Основные результаты работы изложены в следующих публикациях: патент на изобретение, 3 статьи, 1 отчет о НИР, 3 тезиса докладов, конспект лекций.

**Объем диссертации** - Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков и 9 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и библиографии из 114 ссылок на работы советских и зарубежных авторов.

**Экспериментальные методы** - Окисление ЭБ проводили в стеклянном реакторе периодического действия при атмосферном давлении. Распад ГПЭБ изучали в стеклянной термостатируемой ячейке, - снабженной магнитной мешалкой в токе аргона. Модельный расвор ГПЭБ получали через его натриевую соль. Содержание ГПЭБ в пробах определяли йодометрическим методом. Количественный анализ других продуктов проводили методом газожидкостной хроматографии. Строение ряда продуктов устанавливалось методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

### **Влияние природы металла переменной валентности на окисление ЭБ до ГПЭБ**

С целью характеристики природы металла на ход окисления ЭБ было изучено окисление ЭБ кислородом в присутствии стеаратов  $Mn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ .

В ходе процесса окисления определяли изменение концентраций ГПЭБ, МФК (метилфенилкарбинола), АЦФ (ацетофенона), основных продуктов, образующихся в этой реакции.

Селективность рассматриваемых реакций низка. Наивысшая селективность процессов наблюдается при катализе стеаратом никеля(II), но быстро наступающее автоингибирование в этом случае приводит к малой конверсии в реакциях. Катализ стеаратом кобальта(II) приводит к наивысшей конверсии, однако при этом селективность реакций наименьшая. Во всех случаях проявляется тенденция к уменьшению селективности реакций с увеличением конверсии. Полученные данные представлены в таблице 1.

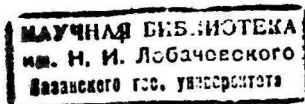


Таблица 1

Влияние катализатора на глубину превращения и выход продуктов при окислении ЭБ в стеклянном реакторе при 120°C.

Катализатор	Концентрация, моль/л, $\cdot 10^{-3}$	Конверсия, %	Селективность по ГПЭБ и МФК, %	Выход продуктов окисления ЭБ, моль/л.		
				ГПЭБ	АЦФ	МФК
MnSt <sub>2</sub>	7,5	33,6	32,47	0,3402	1,8477	0,5484
CoSt <sub>2</sub>	7,5	69,0	5,04	0,0072	5,4266	0,3029
CuSt <sub>2</sub>	7,5	21,5	27,03	0,0688	1,2901	0,4093
NiSt <sub>2</sub>	7,5	10,2	54,34	0,1592	0,3745	0,2865

Однако из наблюдаемой картины не следовало, что показатели изучаемых процессов нельзя улучшить. К этой мысли приводил факт, что эти реакции являются цепными. Роль металлов с переменной валентностью в исследуемых реакциях заключается в разложении ГПЭБ с образованием радикалов. Если этих радикалов генерируется много, то будет возрастать доля процессов рекомбинации и диспропорционирования. Если же первичных радикалов генерируется мало, то более вероятными становятся процессы продолжения цепи. Таким образом, можно было надеяться, что характер кинетических кривых изменится при уменьшении концентрации катализатора. Для проверки этого предположения мы изучили процесс окисления ЭБ при различных концентрациях стеарата кобальта (II). Выбор этого катализатора был обусловлен тем, что именно он обеспечивал большую конверсию ЭБ.

#### Влияние концентрации стеарата кобальта(II) на окисление ЭБ

Концентрации стеарата кобальта в реакции окисления ЭБ варьировались от  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л до  $7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Полученные данные показали, что с уменьшением концентрации стеарата кобальта(II) содержание ГПЭБ возрастает более чем в 30 раз, АЦФ хотя и является преобладающим продуктом, но его содержание резко падает. Селективность реакций тем выше, чем ниже концентрация катализатора. При приблизительно равной конверсии при переходе от концентрации стеарата кобальта  $7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л к  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л селективность реакции возрастает более чем на 20% относительных.

#### Влияние природы лигандов в соединениях кобальта на окисление ЭБ

Донорно-акцепторные свойства соединений металлов с переменной валентностью, в соответствии с существующими представлениями, играют важную роль в разложении гидропероксидов.

Лигандное окружение у атома металла с переменной валентностью позволяет изменять донорно-акцепторными свойствами соединений. Этот факт побудил нас к исследованию этого явления.

В качестве катализаторов были испытаны: стеарат кобальта(II), олеат кобальта(II), этиленгликолят кобальта(II), ацетилацетонат кобальта(II), ацетилацетонат кобальта(III), 1,3 диметилбензоат кобальта(II). Характер взаимодействия лигандов с атомом металлов этих соединений существенно разнится, что позволяло надеяться, что влияние их на процессы окисления будет различным.

Проведенное исследование показало, что проявляется различие и в селективности реакции в зависимости от концентрации катализатора: если при их концентрации в  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л во всех случаях наблюдается монотонное уменьшение селективности реакций во времени, то при концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л наблюдаются либо экстремальные зависимости, либо, возрастание селективности с увеличением продолжительности эксперимента. Причины наблюдаемого явления кроются, по всей видимости, в том, что инициирование избыточного количества радикальных цепей приводит к возрастанию доли побочных процессов из-за реакций диспропорционирования радикалов. Подтверждением этого служит то, что при высоких концентрациях катализаторов основным продуктом реакций является АЦФ. При низких же концентрациях катализатора концентрации ГПЭБ и АЦФ соизмеримы друг с другом. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние катализатора на глубину превращения и выход продуктов при окислении ЭБ в стеклянном реакторе при 120°C.

Катализатор	Концентрация, моль/л, $\cdot 10^{-4}$	Конверсия, %	Селективность по ГПЭБ и МФК, %	Выход продуктов окисления ЭБ, моль.		
				ГПЭБ	АЦФ	МФК
CoSt <sub>2</sub>	25,0	42,90	18,69	0.2895	2.8631	0.3684
Co(acac) <sub>2</sub>	25,0	7,15	24,53	0.0615	0.4411	0.0819
Co(acac) <sub>3</sub>	25,0	27,20	21,34	0.0941	1.7645	0.3847
Co(ДМБ) <sub>2</sub>	25,0	8,00	33,77	0.0651	0.4328	0.1555
Co(ол) <sub>2</sub>	25,0	32,10	18,57	0.0434	2.1610	0.4502
Co(эг) <sub>2</sub>	25,0	3,10	17,89	0.0289	0.2081	0.0164
Co(ол) <sub>2</sub>	0,5	15,50	65,60	0.6557	0.4103	0.1269
	1,0	15,80	71,09	0.7245	0.3479	0.1309
	10,0	33,50	22,65	0.0926	2.1365	0.5329
CoSt <sub>2</sub>	0,5	17,90	60,03	0.5927	0.5576	0.2447
Co(эг) <sub>2</sub>	0,5	6,45	64,30	0.3148	0.1748	-
Co(acac) <sub>2</sub>	0,5	9,63	76,16	0.4697	0.1739	0.0859
Co(acac) <sub>3</sub>	0,5	13,10	62,40	0.5508	0.3787	0.0777

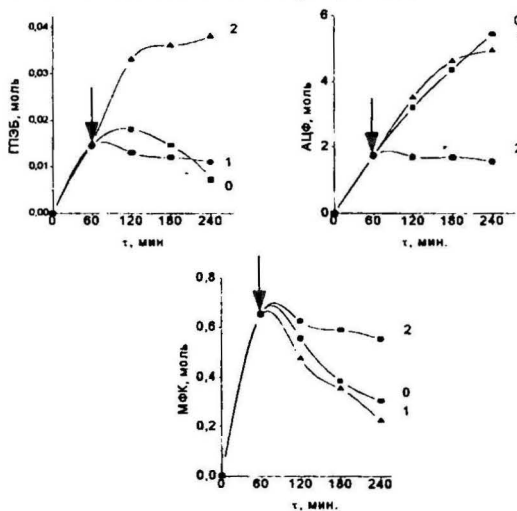
Приведенные выше данные свидетельствуют, что природа лигандов существенно влияет на каталитическую активность соединений кобальта.

Увеличение дозировки катализатора во всех случаях сопровождается увеличением конверсии и снижением селективности реакции по ГПЭБ и МФК.

Результаты настоящего исследования вновь указывают на то, что обеспечение высокой селективности реакций тесно связано с количеством вновь генерируемых цепей свободнорадикального окисления. Поэтому представляло интерес изучение таких процессов, когда при катализе реакций окисления ионами металлов переходных элементов предпринимаются меры по искусственному ограничению цепей окисления.

### Катализируемое соединениями кобальта окисление ЭБ до ГПЭБ в присутствии ингибиторов радикальных процессов

Мы исследовали влияние пространственно-затрудненного фенола 2,2'-метил-бис(4-метил-6-трет-бутил)фенол (торговая марка НГ-2246) на процесс окисления ЭБ. Выбор этого антиоксиданта был обусловлен тем, что он доступен, промышленно производится, не приводит к снижению каталитической активности Мо-содержащего катализатора стадии эпоксицирования, и в то же время проявляет высокую активность в ингибировании окислительных процессов.



На рис. 1 приведены результаты исследований по ингибированному окислению ЭБ в присутствии стеарата кобальта (II)

При введении антиоксиданта НГ-2246 в реакционную смесь в начальный момент времени процесс окисления полностью тормозится, что указывает на то, что этот ингибитор эффективно подавляет реакцию продолжения цепи.

Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов при окислении ЭБ в присутствии  $\text{CoSt}_2$  и НГ-2246.

$[\text{CoSt}_2] \cdot (7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})$ ,  $t = 120^\circ \text{C}$ , стекло.

0 -  $\text{CoSt}_2$ , 1 -  $\text{CoSt}_2 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  НГ-2246,

2 -  $\text{CoSt}_2 + 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  НГ-2246.

Иные результаты наблюдаются, когда ингибитор НГ-2246 водится в развитой процесс окисления ( через 60 минут после начала процесса окисления). Большие концентрации антиоксиданта подавляют весь ход процесса окисления. Однако при этом удается подобрать такие концентрации антиоксиданта, когда процесс накопления ГПЭБ идет с удовлетворительной скоростью, но почти полностью подавляется процесс образования АЦФ, МФК, и селективность по ГПЭБ практически является количественной. Сходные результаты наблюдаются и с олеатом  $\text{Co(II)}$ .

Приведенные результаты указывают на то, что целенаправленное управление количеством развивающихся цепей окисления в процессах окисления ЭБ до ГПЭБ, катализируемого ионами металлов с переменной валентностью является эффективным методом повышения селективности реакций.

### **Окисление этилбензола в присутствии фторсодержащих кобальтовых катализаторов**

Сравнение показателей реакции окисления ЭБ в присутствии различных катализаторов показало, что варьирование иона металла или лиганда позволяет изменить активность соединения в несколько раз, но при этом не достигается приемлемые для промышленности характеристики процесса. В исследованных выше системах лиганды, как правило, проявляли относительно металла электронодонорный эффект.

Поэтому было целесообразным исследование поведения таких катализаторов, лиганды которых проявляли бы меньший электронодонорный эффект. В этом отношении представляли интерес соли переходных металлов фторкарбоновых кислот. Выбор этих кислот дает возможность решить следующие вопросы: во-первых, атом фтора как заместитель в органических соединениях проявляет высокий - I -индукционный эффект, что создает условия для уменьшения степени переноса электронной плотности от лиганда к иону металла; во-вторых, связи углерод-фтор в перфторорганических соединениях являются устойчивыми в реакциях окисления, что создает гарантии неизменности строения лиганда в ходе эксперимента.

Первоначально в своих опытах мы обратились к трифторацетатам кобальта (II) и (III). Полученные данные оказались для нас неожиданные, т.к. они резко отличались от результатов по окислению в присутствии вышеприведенных катализаторов: при катализе трифторацетатом кобальта(II) гидропероксид ЭБ является преобладающим продуктом. При уменьшении концентрации катализатора первоначально большая скорость накопления АЦФ с течением времени уменьшается, а затем накопление АЦФ полностью прекращается. Вопреки закону действия масс величина конверсии ЭБ возрастает при уменьшении концентрации катализатора.

Поразительная картина наблюдается в зависимости селективности реакций от концентрации катализатора: если при концентрации катализа-



тора  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л наблюдается понижение селективности реакций с увеличением продолжительности эксперимента. Эта картина соответствует имеющимся теоретическим воззрениям, то при концентрации катализатора  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л наблюдается монотонное и непрерывное возрастание селективности реакций с увеличением продолжительности экспериментов.

Валентное состояние кобальта не является причиной наблюдаемых аномалий, т.к. близкая картина наблюдается и на трифторацетате кобальта (III).

Для обоих соединений наблюдается увеличение селективности образования ГПЭБ и МФК с возрастанием времени реакции. Максимальная скорость образования ГПЭБ характерна для концентрации  $\text{Co}(\text{тфа})_3$ , равной  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Из сравнения кинетических кривых следует, что большую активность в реакции окисления проявляет кобальт в степени окисления (III) - (табл. 3.). Использование трифторацетатов кобальта(II) и (III) в качестве катализаторов окисления ЭБ позволило достигнуть высокой суммарной селективности по ГПЭБ и МФК (порядка 90%) при конверсии углеводорода порядка 0.82 моля. При этом концентрации вводимых катализаторов были на два порядка ниже, чем дозировка стеарата кобальта. Повышение концентрации катализатора вызывает увеличение конверсии ЭБ, однако селективность реакции уменьшается и катализаторы начинают разлагать гидропероксид.

Изучение окисления ЭБ в присутствии перфторэнантата кобальта(III), показало, что как и в случае трифторацетатов кобальта, с понижением концентрации катализатора при увеличении продолжительности эксперимента наблюдается замедление скорости накопления АЦФ и возрастание селективности реакций.

С другой стороны наличие одной лишь трифторметильной группы в молекуле лиганда у атома кобальта является недостаточным для обеспечения наблюдаемых явлений. При окислении в присутствии трифторметилпелларгоната кобальта(III), наблюдается обычная картина влияния катализатора на ход процесса: скорость накопления АЦФ с увеличением продолжительности эксперимента резко возрастает, а селективность реакции, наоборот, падает.

Тот факт, что в процессе окисления наряду с торможением процесса образования АЦФ идет возрастание селективности реакции можно было интерпретировать таким образом, что в ходе реакции происходит изменение природы катализатора. Для выяснения возможности осуществления этого процесса мы провели ИК- и ЯМР- спектроскопические исследования по изучению структуры катализаторов.

ЯМР-измерения проводились на спектрофотометре GEMINI -200 (Varian, USA), имеющем рабочую частоту 200 МГц ( для  $\text{H}'$  ядер).

При анализе полученных спектров было обнаружено следующие: а) при переходе от ЭБ к системе ЭБ-трифторацетат  $\text{Co}(\text{III})$  не наблюдается изменения положения спектральных линий относительно друг друга.

б) в присутствии трифторацетата  $\text{Co(III)}$  происходит однородное уширение всех линий спектра линий ЭБ. Это явление связано с тем фактом, что ион кобальта, являясь ярко выраженным, парамагнетиком, своим магнитным моментом нарушает локальную однородность внешнего магнитного поля в месте своего присутствия, а так как данный ион не координирован по отношению к молекуле ЭБ, то есть химически не вступает в взаимодействие с какой-либо определенной его группой, то уширение спектральных линий всех химических групп ЭБ одинаково.

Введение стеарата кобальта в раствор ГПЭБ, также приводит к однородному уширению спектральных линий всех групп ГПЭБ. При этом сколько-нибудь заметных сдвигов линий спектра по отношению с линиями спектра чистой ГПЭБ не наблюдается.

Качественно иная причина получается при введении трифторацетата кобальта (III) в раствор ГПЭБ. Здесь мы наблюдаем неоднородное уширение спектральных линий ГПЭБ. Наибольшее уширение испытывают спектральные линии метиновых групп, линии фенильного ядра характеризуются наименьшим уширением, а линии протонов метильной группы имеют относительное промежуточное уширение. В спектре наблюдаются изменения химических сдвигов линий и изменения относительного положения линий, то есть различные группы ГПЭБ испытывают различное влияние трифторацетата кобальта. В таблице 4. приведены количественные характеристики указанных изменений в спектре.

Таблица 4.

Изменение спектральных характеристик линий спектра ГПЭБ в присутствии трифторацетата кобальта по отношению к характеристикам линий спектра ГПЭБ в присутствии стеарата кобальта

Химическая группа ГПЭБ	Увеличение ширины линии, относ. единицы	Изменение хим. сдвига (ppm)
-CH <sub>3</sub>	2.9	+1.17
-CH <sub>2</sub> -	3	+1.2
-Ph	2	+1

Необходимо отметить резкое уширение спектральных линий групп ГПЭБ в присутствии трифторацетата  $\text{Co(III)}$  по отношению к линиям спектра в присутствии стеарата кобальта, что указывает на то, что трифторацетат кобальта(III) пространственно координирован на гораздо меньшем расстоянии от молекул ГПЭБ.

Все вышеизложенное указывает на то, что в системе ГПЭБ - трифторацетат кобальта (III) способны образовываться устойчивые соединения. Результаты как ИК, так и ПМР- исследований согласуются с предположением, что ГПЭБ замещает трифторацетатный фрагмент у атома кобальта и при этом идет образование нового соединения - кобальтовой соли ГПЭБ.

Факторами, способствующими протеканию этого процесса, являются повышенная нуклеофильность гидропероксида за счет наличия у него

$\alpha$ -эффекта, и хорошая стабилизация отрицательного заряда в уходящей группе за счет делокализации его на электроноакцепторном фрагменте.

Вопрос о повышении селективности реакций в случае фторсодержащих катализаторов с увеличением времени эксперимента получает свое естественное объяснение, если допустить, что процесс нуклеофильного замещения протекает медленно. При высоких концентрациях фторсодержащих катализаторов, по всей видимости, в реакционной смеси остаются существенные количества неизмененного катализатора, который эффективно разлагает ГПЭБ и, как следствие, вызывает уменьшение селективности.

Встает вопрос о том, в чем причина различного поведения алкилпероксильных производных кобальта от их алкилкарбоксилатных производных. На наш взгляд, наблюдаемые отличия связаны с изменением механизма реакции, и если в случае карбоксилатных производных кобальта реализуется схема с каталитическим генерированием радикалов из ГП, то в случае алкилпероксильных производных кобальта - схема с молекулярной активацией кислорода.

Таблица 5.

Влияние катализатора на глубину превращения и выход продуктов при окислении этилбензола в стеклянном реакторе при 120°C.

Катализатор	Концентрация, моль/л, $\cdot 10^{-5}$	Конверсия, %	Селективность по ГПЭБ и МФК, %	Выход продуктов окисления ЭБ, моль.		
				ГПЭБ	АЦФ	МФК
Co(тфа) <sub>2</sub>	1	78.53	4.32	0.2222	0.0699	0.0336
	5	85.20	9.27	0.5674	0.1015	0.0172
	10	60.49	7.62	0.304	0.2322	0.0516
Co(тфа) <sub>3</sub>	1	84.67	7.29	0.4227	0.0832	0.0368
	5	88.65	11.10	0.6687	0.1015	0.0516
	10	84.42	5.81	0.3358	0.0674	0.0295
CoF(ac) <sub>2</sub>	1	91.09	4.7	0.3025	0.0308	0.0123
	5	80.32	5.4	0.2852	0.0799	0.0409
	10	91.29	5.07	0.3257	0.0325	0.0147
CoF <sub>2</sub> (ac)	1	90.87	4.69	0.3011	0.0316	0.0123
	5	88.27	5.67	0.3532	0.0491	0.01647
Co(пф э) <sub>3</sub>	1	82.43	6.7	0.364	0.0882	0.0499
	5	49.67	14.1	0.3235	0.566	0.2349
	10	30.92	16.4	0.1368	0.9238	0.2767
Co(тфп) <sub>2</sub>	1	89.88	6.15	0.3944	0.0458	0.0123
	5	58.77	11.8	0.3329	0.3829	0.2128
Co(тфп) <sub>3</sub>	1	66.88	18.7	0.8106	0.4744	0.1473
	5	39.43	10.2	0.2634	0.4902	0.0557

Результаты окисления, катализируемого соединениями МПВ, содержащими в лиганде атом фтора, принципиально отличаются от полученных для соединений кобальта с органическими лигандами, не содержащими фтора. Для последних характерно увеличение скорости реакции и конверсии и резкое снижение селективности образования ГПЭБ при росте дозировки водимого катализатора. Это согласуется с тем, что их функция действительно заключается в разложении гидропероксидов. За счет этого инициируются дальнейшие радикальные процессы окисления. Как видно из таблицы, для соединений кобальта, содержащих в лиганде атомы фтора, не наблюдается зависимость, характерная для соединений переходных металлов: чем активнее катализатор, тем сильнее он разлагает образующийся в ходе окисления гидропероксид и тем, соответственно ниже селективность реакции по продуктам.

Лиганды, придающие металлу способность к молекулярной активации кислорода часто имеют сложное строение. Их получение синтетически далеко не простое. К тому же их структура, как правило, незащищена от разрушения в условиях реакции окисления. Наш подход лишен этих недостатков, что делает его особенно привлекательным.

На основании полученного экспериментального материала можно сделать вывод, что использование ряда органических соединений кобальта позволяет достигнуть за 3-3,5 часа конверсии порядка 30-40%. Наиболее перспективными веществами в данной системе являются  $\text{CoSt}_2$  и  $\text{Co(ол)}_2$ , однако даже при проведении процесса до конверсии порядка 12% селективность не превышает показателей промышленного варианта. Введение стабилизатора класса прострастенно-затрудненных фенолов, являющегося классическим ингибитором цепных реакций, приводит к некоторому увеличению скорости накопления гидропероксида и к практически полному подавлению побочных реакций, что на 18% относительных повышает селективность реакции окисления, однако эта система все равно остается на уровне промышленного катализатора.

Таблица 6.

Сводная таблица показателей процесса окисления ЭБ за три часа окисления

Катализатор	Содержание катализатора, моль/л	Конверсия, X% мас	Селективность, S% мас.
NaOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	12	75
$\text{CoSt}_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	12	43
$\text{CoSt}_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	13	57
$\text{Co(ол)}_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	14	63
$\text{Co(ол)}_2 + \text{НГ-2246}$	$5 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-7} \dots$	12	75
$\text{Co(тфа)}_3$	$5 \cdot 10^{-3}$	11	89

\*\*\*\*- концентрация моль/л

Применение в качестве катализаторов окисления соединений кобальта, содержащих в лиганде атомы фтора, позволило добиться высокой селективности - порядка 90% при конверсии порядка 11%, при этом концентрации катализатора на два порядка меньше, чем при катализе солями МПВ. Суммарные данные по влиянию катализаторов различной группы на окисление ЭБ приведены в табл. 6.

### 3.6 Кинетическое изучение закономерностей распада гидропероксида этилбензола в присутствии различных соединений кобальта

Проведенное выше рассмотрение реакций окисления ЭБ в присутствии фторсодержащих кобальтовых катализаторов показало, что природа самих катализаторов в ходе окисления меняется. В то же время можно было ожидать, что сами фторсодержащие катализаторы, являются эффективными катализаторами разложения гидропероксида. Трансформация исходных форм катализатора в новые соединения изменяет механизм реакции окисления, что вызывает возрастание селективности превращений.

Для подтверждения мнения о том, фторсодержащие катализаторы способны эффективно разрушать ГПЭБ нами было проведено кинетическое изучение этого процесса. Кинетические исследования проводились как с техническим оксидатом ЭБ, так и с модельным раствором гидропероксида ЭБ.

Полученные таким образом константы скорости разложения молекулярных комплексов на радикалы и константы комплексообразования приведены в табл. 7.

Кинетические константы

Катализатор	порядок по кат.	порядок по ГПЭБ	$k_3$ с <sup>-1</sup>	$K$ , л/моль	Е акт, кДж/моль	log A
оксидат						
CoSt <sub>2</sub>	0,9	1,0	3,6	0,6	37,8 ± 2,1	4,5 ± 0,3
Co(асас) <sub>2</sub>	0,7	1,0	7,3	24,5	85,2 ± 4,2	10,0 ± 0,7
Co(асас) <sub>3</sub>	1,0	1,0	14,3	0,4	77,9 ± 4,0	10,6 ± 0,6
Co(ол) <sub>2</sub>	1,1	0,9	8,8	0,4	69,0 ± 4,0	9,2 ± 0,6
Co(тфа) <sub>2</sub>	1,0	0,9	29,4	0,3	43,9 ± 2,3	6,5 ± 0,4
Co(тфа) <sub>3</sub>	0,9	1,1	9,8	0,4	77,2 ± 3,9	10,5 ± 0,7
Co(тфп) <sub>3</sub>	1,0	1,0	3,0	1,0	37,1 ± 2,0	4,9 ± 0,3
Co(тфп) <sub>2</sub>	1,0	0,9	37,3	0,3	98,7 ± 5,0	14,0 ± 0,8
модельный раствор ГП						
Co(тфа) <sub>2</sub>	0,7	1,1	40,0	0,09	-	-
Co(тфа) <sub>3</sub>	1,0	1,0	22,2	0,2	-	-
Co(тфп) <sub>3</sub>	1,0	0,8	1,6	0,4	-	-

Приведенные данные свидетельствуют, что фторсодержащие соединения кобальта способны эффективно разрушать ГПЭБ, причем в соответствии со сделанными выше посылками они действительно проявляют тенденцию к более высокой активности, чем не содержащими фтор соединениями кобальта. В принципе эти различия в константах скоростях и константах равновесия сравнительно невелики: все их изменения в зависимости от структуры реагентов не превышают одного порядка.

Из температурной зависимости эффективных констант скорости разложения ГПЭБ были определены эффективные величины энергий активации и предэкспоненциальных множителей. Здесь в зависимости от природы катализатора эти величины меняются очень существенно: изменение энергий активации составляет до 60 кДж/моль, предэкспоненциальные множители меняются более чем на 9 порядков.

В соответствии с имеющимися точками зрения наличие компенсационного эффекта в исследуемых реакциях свидетельствует о единстве механизма превращений во всей изучаемой серии, хотя необходимо отметить, что точное понимание причины возникновения компенсационного эффекта является одной из труднейших проблем современной физической органической химии.

Таким образом, проведенное кинетическое изучение каталитического разложения гидропероксида ЭБ показало, что фторсодержащие соединения кобальта являются эффективными соединениями, разрушающими гидропероксид. И с точки зрения установления этого факта нет посылок, что они должны вести себя отлично от других типов катализаторов, например, стеарата кобальта. Экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Указанное противоречие устраняется, если учесть, что в ходе реакций окисления идет формирование нового типа катализатора и происходит коренное изменение механизма окисления.

## ВЫВОДЫ

1. На основании изучения кинетики и механизма окисления ЭБ в стеклянном реакторе в присутствии органических соединений переходных металлов, выбраны наиболее эффективные катализаторы окисления ЭБ, позволяющие достигнуть 30-40% конверсии ЭБ за три часа окисления. Установлено, что на активность и селективность катализаторов оказывают влияние как природа центрального иона металла так и его лигандное окружение. Сравнение характеристик  $\text{MeSt}_2$  показало, что наибольшую активность проявляют стеараты  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$ . Варьирование лигандного окружения у атома кобальта показало, что наиболее эффективными катализаторами окисления ЭБ являются  $\text{CoSt}_2$  и  $\text{Co(ол)}_2$ .
2. Показано, что использование стабилизирующих добавок повышает селективность стадии каталитического окисления ЭБ. Введение стабилизатора класса пространственно затрудненных фенолов повышает селективность окисления, катализированного  $\text{CoSt}_2$  на 18% отн.

3. Изучены кинетические закономерности окисления ЭБ, в присутствии широкого ряда катализаторов на основе органических соединений кобальта, содержащих в лиганде атомы фтора. Использование подобных катализаторов позволило получить 90%-ную суммарную селективность по ГПЭБ и МФК при конверсии ЭБ порядка 11%.
4. Исследовано влияние степени окисления иона кобальта, длины углеводородной цепочки, растворимости в окисляемом субстрате, способности разлагать накапливающийся в ходе окисления гидропероксид на активность и селективность катализаторов.
5. Изучены кинетические закономерности разложения гидропероксида ЭБ в составе модельного раствора ГПЭБ и технического оксида, в присутствии катализаторов на основе органических соединений кобальта, содержащих в лиганде атомы фтора. Определены кинетические и термодинамические характеристики разложения ГПЭБ.
6. Выдвинута гипотеза механизма действия катализаторов на основе органических соединений кобальта, содержащих в лиганде атомы фтора в реакции окисления ЭБ, активность фторсодержащих соединений кобальта в реакциях окисления ЭБ обусловлена, по всей видимости модификацией катализатора в ходе процесса окисления.

**Основной материал диссертации изложен в следующих публикациях:**

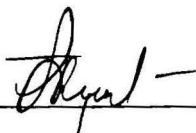
1. Закономерности стабилизированного окисления этилбензола / Багаутдинова Т.Л., Кузнецова Т.Н., Романов О.В., Кондратьева Т.Н., Лиакумович А.Г. // Тез. докл. 1 республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов. -Нижекамск, 1990. -С. 8.
2. Закономерности каталитического распада гидропероксида этилбензола и его стабилизация./ Багаутдинова Т.Л., Кузнецова Т.Н., Романов О.В., Кондратьева Т.Н., Лиакумович А.Г. // Тез. докл. республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов. -Нижекамск, 1990. -С. 13.
3. Отчет о НИР "Синтез мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза с использованием энергосберегающих реакций окисления" - N гос. регистрации 71043270, - инв N - 0286.0073795, -Казань 1990, -72 с.
4. Жидкофазное окисление этилбензола. II. Разложение гидропероксида этилбензола соединениями металлов переменной валентности / Т.Н. Кузнецова, Т.Л. Багаутдинова, Т.Н. Кондратьева, и др. Основной органический синтез и нефтехимия - Ярославль 1992.
5. Закономерности катализированного окисления этилбензола./ Кондратьева Т.Н., Кузнецова Т.Н., Лиакумович А.Г., Самуилов Я.Д. // Тез. докл. 3 республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов. -Нижекамск, - 1994. -С. 52.



2-00

6. Закономерности жидкофазного окисления изоамиленов / Ахмедьярова Р.А., Лиакумович А.Г., Гонжи И., Олудипе Дж., Литвинцев И.Ю., Дормидонтова Н.В., Крюков С.И., Кузнецова Т.Н., Самуилов Я.Д. // Производство и использование эластомеров. ЦНИИТЭнефтехим, 1993 г. вып. 11. -С.3-10.
7. Лиакумович А.Г., Самуилов Я.Д., Кузнецова Т.Н., Лексин В.В. Влияние фторсодержащих лигандов у атома кобальта на катализированное окисление этилбензола / Казанский государственный технологический университет. Казань, 1995. с. Деп. в ВИНТИ N 650-B95 от 9.03.95 г.
8. Патент на N 2035451 / Т.Н. Кузнецова, Т.Н. Кондратьева, А.Г. Лиакумович, И.Ю. Литвинцев, Я.Д. Самуилов, С.П. Щербак / Способ получения алифатических гидропероксидов 20.05.1995 г.
9. Самуилов Я.Д., Кузнецова Т.Н. Окисление углеводородов до гидроперекисей; конспект лекций; Казан.гос.технол.ун-т. Казань. 2000. – 44С.

Соискатель



Т.Н. Кузнецова

Заказ № 158

тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г.Казань, к.Маркса,68